

CO₂ ファインバブルによる製塩苦汁からのドロマイトの製造

日大生産工(院) ○土屋 侑子 塩事業セ・海水総研 正岡 功士
日大生産工 佐藤 敏幸, 岡田 昌樹, 日秋 俊彦, 松本 真和

1 緒言

製塩プロセスでは, 膨大なエネルギーを投じて原料である海水を濃縮した後, NaClを蒸発晶析させ, 苦汁を排出している。製塩プロセスの高効率化を図るためには, 苦汁中のKをKClとして回収後の脱K苦汁中に高濃度で溶存する資源の新規回収・高品位化法を開発する必要がある。脱K苦汁中の溶存Ca, Mgの効果的な分離・回収法としては, CO₂との反応晶析によって炭酸塩を生成する手法が考えられる。特にCaCO₃およびMgCO₃の複塩であるドロマイト(CaMg(CO₃)₂)は, Mg/Ca比を1.0に近づけ, 粒径を10 μm以下に制御すれば, 食品・医薬品添加物, 吸着材, 無機蛍光体の母体として利用可能である。一般に, CaMg(CO₃)₂の合成ではバルク溶液のイオン濃度積の増加によりMg/Ca比が増大傾向を示すことから¹⁾, 1.0のMg/Ca比を有するCaMg(CO₃)₂微粒子の製造には, 高いCa²⁺, Mg²⁺およびCO₃²⁻濃度が不可欠となる。そこで, 本研究では局所的なイオン濃縮場を創成できるファインバブルの気-液界面を結晶核化が進行する新規な晶析場として用い, 脱K苦汁からのCaMg(CO₃)₂の製造を行った。本稿ではCO₂気泡の微細化がCaMg(CO₃)₂収量, Mg/Ca比および粒径に及ぼす影響について述べる。

2 実験装置および方法

2.1 製塩苦汁

製塩苦汁として製塩企業より提供を受けた脱K苦汁を用いた。主要成分の濃度はMgCl₂, NaCl, CaCl₂が各々1.9, 1.1, 0.7 mol/lである。

2.2 気泡発生装置

平均気泡径 d_{bb1} が40 μmのCO₂ファインバブルは, モーターの回転(1500 min⁻¹)によってインペラー背面に生じる負圧とインペラーの剪断力を利用した自吸式装置²⁻⁴⁾(Tech Ind.製)を用いて発生させた。CO₂モル供給速度 F_{CO2} は11.9 mmol/(l・min)である。また, d_{bb1} が200 - 2000

μmのCO₂気泡は, 同一の F_{CO2} で分散式装置(散気板孔径: 65 - 100 μm)を用いて発生させた。

2.3 CaMg(CO₃)₂の反応晶析

反応温度が298 K, pHが6.8の条件下で, 脱K苦汁に d_{bb1} が40 - 2000 μmのCO₂気泡を連続供給し, CaMg(CO₃)₂を反応晶析させた。反応時間 t_r は120 min以内とし, 晶析中のpHは8.0 mol/l-NaOH水溶液の滴下により一定に保った。所定時間晶析後, 結晶懸濁液を吸引ろ過し, 373 Kで乾燥させた。固相生成物はXRDにより同定し, CaMg(CO₃)₂中のMg/Ca比はカルサイト($2\theta = 29.4^\circ$)からCaMg(CO₃)₂($2\theta = 30.7^\circ$)へのピークシフトより算出した⁵⁾。

3 実験結果および考察

3.1 d_{bb1} が40 μmにおける固相生成物のXRDパターンの時間変化

脱K苦汁に d_{bb1} が40 μmのファインバブルを連続供給した場合に得られた固相生成物のXRDパターンの時間変化をFig. 1に示す。

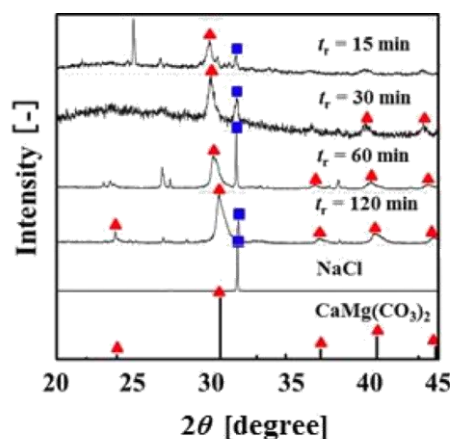


Fig. 1 Time change in XRD pattern of solid product (d_{bb1} : 40 μm)

いずれの t_r においても, CaMg(CO₃)₂およびNaClの回折ピークが得られた。NaClの生成は, 脱K

Synthesis of Dolomite from Concentrated Brine Using CO₂ Fine Bubbles

Yuko TSUCHIYA, Koji MASAOKA, Toshiyuki SATO, Masaki OKADA,
Toshihiko HIAKI and Masakazu MATSUMOTO

苦汁（NaClとKClがほぼ飽和）へのNaOH水溶液の滴下による Na^+ 濃度の増大に起因すると考えられる。また、時間経過にともない $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ 中のMg/Ca比の増大に起因する $2\theta = 29.4^\circ$ の回折ピークの移行が確認された。

3.2 d_{bbi} を変化させた場合の $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ 収量およびMg/Ca比の比較

脱K苦汁に d_{bbi} の異なる CO_2 気泡を連続供給した場合の $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ 収量 W_{dolomite} およびMg/Ca比の時間変化をFig. 2に示す。 d_{bbi} が2000 μm の CO_2 気泡を供給した場合、 t_r が35 minにおいて結晶核の生成が確認され、120 minでの W_{dolomite} は0.10 mol/lであった。 d_{bbi} が40 μm の CO_2 ファインバブルでは、気泡供給と同時に結晶核が生成し、 W_{dolomite} は120 minで0.76 mol/lとなった。また、 d_{bbi} が2000 μm ではいずれの t_r においてもMg/Ca比は0.20でほぼ一定であったのに対し、 d_{bbi} を40 μm まで減少させるとMg/Ca比は直線的に増大し、120 minで0.86に達した。これは、ファインバブルの負の表面電位による気-液界面近傍での Ca^{2+} および Mg^{2+} の濃縮⁴⁾、および気-液界面積・気泡滞留時間の増大による CO_2 物質移動量の増大に起因すると考えられる。

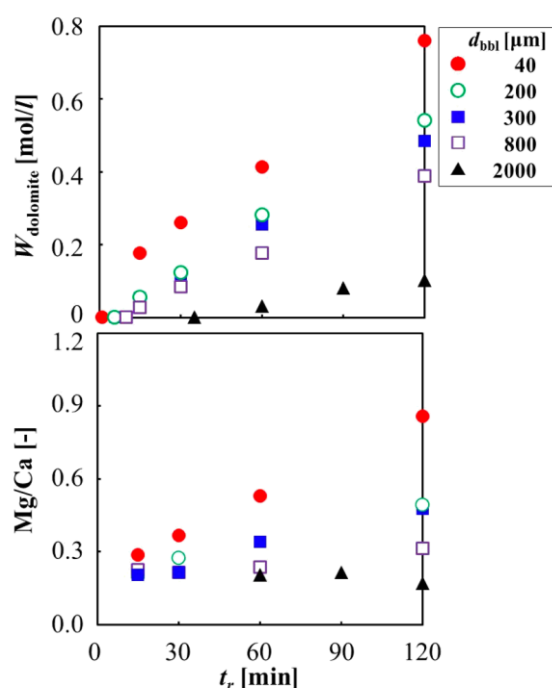


Fig. 2 Time change in W_{dolomite} and Mg/Ca ratio

3.3 d_{bbi} を変化させた場合のSEM観察結果の比較

t_r が120 minで得られた $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ のSEM観察結果の比較をFig. 3に示す。 d_{bbi} が2000 μm で

は、20 μm 程度の凝集体が観察され、気泡の微細化にともない凝集の程度が緩和された。 d_{bbi} を40 μm まで減少させると、平均粒径が2 μm 程度の球状微粒子が得られた。これは、気-液界面近傍での局所的なイオン濃度積の増大による核発生の促進に起因すると推察される。3.1および3.3項の実験結果より、製塩苦汁からの $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ の反応晶析における CO_2 気泡の微細化は、高いMg/Ca比を有する $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ 微粒子の製造に有効であることを確認した。

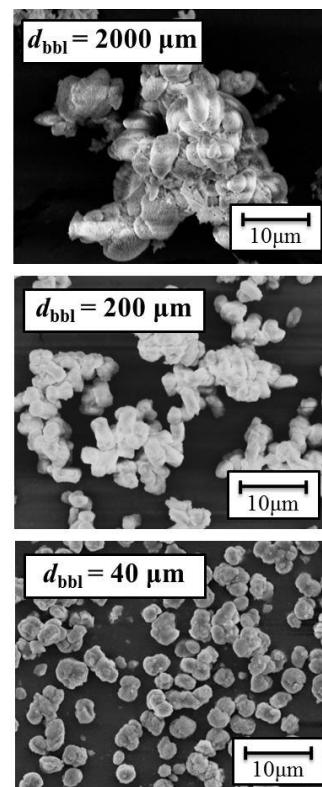


Fig. 3 SEM observation of $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ particles

「参考文献」

- 1) T. Oomori and Y. Kitano, *Geochim. J.*, 21 (1987) pp.59 – 65
- 2) 土屋侑子, 正岡功士, 佐藤敏幸, 岡田昌樹, 日秋俊彦, 松本真和, 化学工学会第48回秋季大会講演要旨集 (2016) ZCP-201
- 3) Y. Tsuchiya, K. Masaoka, T. Sato, M. Okada, T. Hiaki, M. Matsumoto, *Proc.of ACTS-2016* (2016) pp.117-119
- 4) Y. Tsuchiya, Y. Wada, T.Hiaki, K. Onoe, M. Matsumoto, *J. Cryst. Growth*, <http://dx.doi.org/10.1016/j.jcrysgr.2016.09.037> (2016)
- 5) H. Mitsusio, H. Nishizawa and K. Matsuoka, *Res. Rep. Kochi Univ. Nat. sci.*, 32(1983) pp. 327 - 334